

⑨대한민국 특허청 (KR)
⑩공개특허공보 (A)

⑪Int. Cl.⁶

H 01 J 13/08

⑫공개일자 1996. 11. 21

제 2039 호

⑬출원일자 1996. 4. 4

⑪공개번호 96-39062

⑭우선권주장 ⑮1995. 4. 4 1996. 4. 3 ⑯일본(JP)
⑯95-101619 96-104808

⑫출원번호 96-10235

심사청구: 없음

⑰발명자 고바야시 신

일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루고 3조메 30방 2고 캐는 가부시끼가이샤내

후루세 쓰요시

일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루고 3조메 30방 2고 캐는 가부시끼가이샤내

유아사 사또시

일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루고 3조메 30방 2고 캐는 가부시끼가이샤내

미우라 나오코

일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루고 3조메 30방 2고 캐는 가부시끼가이샤내

이와끼 다끼시

일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루고 3조메 30방 2고 캐는 가부시끼가이샤내

도미다 야스코

일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루고 3조메 30방 2고 캐는 가부시끼가이샤내

⑯출원인 캐는 가부시끼가이샤 대표자 미따라이 후지오

일본국 도쿄도 오오따꾸 시모마루고 3조메 30방 2고

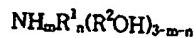
⑭대리인 변리사 주 성 민·장 수 길·구 영 창

(전 7면)

⑨전자 방출 소자 형성용 금속 함유 조성물, 및 전자 방출 소자, 전자원 및 화상
형성 장치의 제조 방법

⑩요약

본 발명의 금속 함유 조성물은 유기산 기, 천이 금속, 알코올 아민 및 물을 함유한다. 이 알코올 아민은 하기 일반식(1)



(1)

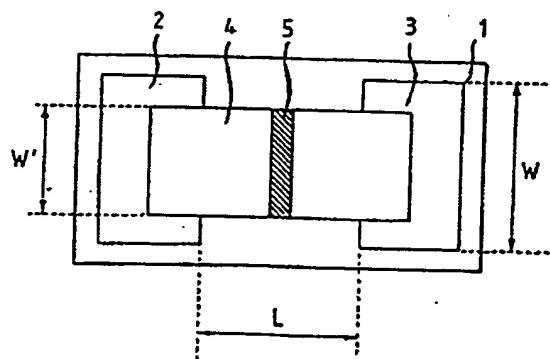
(상기 식에서, R^1 은 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬 라디칼이고, R^2 는 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬 탄소쇄이고, m 및 n 은 $(m+n) < 3$ 의 관계를 만족시키는 0 내지 2의 정수임) 또는 하기 일반식(2)



(2)

(상기 식에서, R^3 은 H, CH_3 , CH_2OH 및 CH_2CH_3 로부터 선택된 치환체이고, R^4 는 H 또는 CH_2OH 이고, R^5 는 H 또는 CH_3 이고, k 는 0 내지 2의 정수임)로 표시되는 것이 바람직하다. 이 조성물은 또한 수용성 폴리머 및(또는) 수용성 다가 또는 일가 알코올을 함유할 수 있다. 이 조성물은 전자 방출 소자 형성에 사용된다.

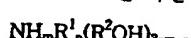
제 1A 도



특허청구의 범위

1. 유기산 기, 천이금속, 알코올 아민 및 물을 함유하는 것을 특징으로 하는 전자 방출 소자 형성용 금속 함유 조성물.

2. 제1항에 있어서, 상기 알코올 아민이 하기 일반식(1)로 표시되는 조성물.



(1)

상기 식에서, R^1 은 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬 라디칼이고, R^2 는 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬 탄소쇄이고, m 및 n 은 $(m+n) < 3$ 의 관계를 만족시키는 0 내지 2의 정수이다.

3. 제2항에 있어서, 알코올 아민의 상기 일반식(1)에서 $m=2$ 이고, $n=0$ 인 조성물.

4. 제2항에 있어서, 알코올 아민의 상기 일반식(1)에서 R^2 가 C_2H_4 인 조성물.

5. 제4항에 있어서, 알코올 아민의 상기 일반식(1)에서 $m=2$ 이고, $n=0$ 인 조성물.

6. 제1항 내지 5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 천이 금속에 대한 상기 알코올 아민의 몰비가 1.5 내지 16 인 조성물.

7. 제1항 내지 5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 천이 금속에 대한 상기 유기산 라디칼의 비가 1.9 내지 3.2 인 조성물.

8. 제1항 내지 5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알코올 아민의 함량이 0.1 내지 10중량%인 조성물.

9. 제1항 내지 5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기산 라디칼의 함량이 0.1 내지 2.5중량%인 조성물.

10. 제1항 내지 5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 천이 금속의 함량이 0.01 내지 10중량%인 조성물.
11. 제1항 내지 5항 중 어느 한 항에 있어서, 수용성 폴리머를 더 함유하는 조성물.
12. 제11항에 있어서, 상기 수용성 폴리머의 중량 평균 분자량이 20,000 내지 100,000인 조성물.
13. 제11항에 있어서, 상기 수용성 폴리머의 평균 중합도가 450 내지 1,200인 조성물.
14. 제11항에 있어서, 상기 수용성 폴리머의 함량이 0.01 내지 3중량%인 조성물.
15. 제11항에 있어서, 상기 천이 금속에 대한 상기 알코올 아민의 몰비가 1.5 내지 16인 조성물.
16. 제11항에 있어서, 상기 천이 금속에 대한 상기 유기산 라디칼의 몰비가 1.9 내지 3.2인 조성물.
17. 제11항에 있어서, 상기 알코올 아민의 함량이 0.1 내지 10 중량%인 조성물.
18. 제11항에 있어서, 상기 유기산 라디칼의 함량이 0.1 내지 2.5 중량%인 조성물.
19. 제11항에 있어서, 상기 천이 금속의 함량이 0.01 내지 10 중량%인 조성물.
20. 제11항에 있어서, 상기 수용성 폴리머가 폴리비닐알코올 또는 메틸셀룰로오스인 조성물.
21. 제11항에 있어서, 상기 수용성 폴리머가 부분적으로 에스테르화된 폴리비닐알코올인 조성물.
22. 제21항에 있어서, 상기 부분적으로 에스테르화된 폴리비닐알코올의 에스테르화율이 5 내지 25%인 조성물.
23. 제21항에 있어서, 상기 부분적으로 에스테르화된 폴리비닐알코올이 폴리비닐아세테이트 카르복실레이트인 조성물.
24. 제23항에 있어서, 상기 카르복실레이트의 카르복실산 라디칼이 2 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 조성물.
25. 제1항 내지 5항 중 어느 한 항에 있어서, 수용성 다가 알코올을 더 함유하는 조성물.
26. 제25항에 있어서, 상기 수용성 다가 알코올의 함량이 0.2 내지 3 중량%인 조성물.
27. 제25항에 있어서, 상기 천이 금속에 대한 상기 알코올 아민의 몰비가 1.5 내지 16인 조성물.
28. 제25항에 있어서, 상기 천이 금속에 대한 상기 유기산 라디칼의 몰비가 1.9 내지 3.2인 조성물.
29. 제25항에 있어서, 상기 알코올 아민의 함량이 0.1 내지 10 중량%인 조성물.
30. 제25항에 있어서, 상기 유기산 라디칼의 함량이 0.1 내지 2.5 중량%인 조성물.
31. 제25항에 있어서, 상기 천이 금속의 함량이 0.01 내지 10 중량%인 조성물.
32. 제25항에 있어서, 상기 수용성 다가 알코올이 2 내지 4개의 탄소 원자를 가지며, 실온에서 액상인 조성물.
33. 제25항에 있어서, 상기 수용성 다가 알코올이 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 또는 글리세린인 조성물.
34. 제25항에 있어서, 수용성 폴리머를 더 함유하는 조성물.
35. 제1항 내지 5항 중 어느 한 항에 있어서, 일가 알코올의 더 함유하는 조성물.
36. 제35항에 있어서, 상기 일가 알코올의 함량이 5 내지 35 중량%인 조성물.
37. 제35항에 있어서, 상기 천이 금속에 대한 상기 알코올 아민의 몰비가 1.5 내지 16인 조성물.
38. 제35항에 있어서, 상기 천이 금속에 대한 상기 유기산 라디칼의 몰비가 1.9 내지 3.2인 조성물.
39. 제35항에 있어서, 상기 알코올 아민의 함량이 0.1 내지 10 중량%인 조성물.
40. 제35항에 있어서, 상기 유기산 라디칼의 함량이 0.1 내지 2.5 중량%인 조성물.
41. 제35항에 있어서, 상기 천이 금속의 함량이 0.01 내지 10 중량%인 조성물.
42. 제35항에 있어서, 상기 일가 알코올이 1 내지 4개의 탄소 원자를 가지며, 실온에서 액상인 조성물.
43. 제35항에 있어서, 상기 일가 알코올이 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 또는 2-부탄올인 조성물.
44. 제35항에 있어서, 수용성 폴리머를 더 함유하는 조성물.

45. 제1항에 있어서, 상기 알코올 아민이 하기 일반식(2)로 표시되는 조성물.



상기 식에서, R^3 은 H, CH_3 , CH_2OH 및 CH_2CH_3 로부터 선택된 치환체이고, R^4 는 H 또는 CH_2OH 이고, R^5 는 H 또는 CH_3 이고, k는 0 내지 2의 정수이고, 상기 조성물은 분자 중에 3 내지 5개의 탄소 원자를 함유한다.

46. 제45항에 있어서, 알코올 아민의 상기 일반식(2)에서 R^3 이 CH_2OH 이고, R^4 가 CH_2OH 이고, R^5 가 H인 조성물.

47. 제45항에 있어서, 상기 알코올 아민이 아미노메틸프로판올, 아미노메틸프로판디올, 트리스히드록시메틸아미노메탄, 1-아미노-2-프로판올, 3-아미노-1-프로판올, 2-아미노-1-프로판올, 2-아미노-1-부탄올 또는 4-아미노-1-부탄올인 조성물.

48. 제45항에 있어서, 상기 알코올 아민이 트리스히드록시메틸아민노메탄인 조성물.

49. 제45항에 있어서, 하기 일반식(1)로 표시되는 알코올 아민을 더 포함하는 조성물.



상기 식에서, R^1 은 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬 라디칼이고, R^2 는 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬 탄소쇄이고, m 및 n은 $(m+n) < 3$ 의 관계를 만족시키는 0 내지 2의 정수이다.

50. 제49항에 있어서, 알코올 아민의 상기 일반식(1)에서 m=2이고, n=0인 조성물.

51. 제49항에 있어서, 알코올 아민의 상기 일반식(1)에서 R^2 가 C_2H_5 인 조성물.

52. 제51항에 있어서, 알코올 아민의 상기 일반식(1)에서 m=2이고, n=0인 조성물.

53. 제45항 내지 52항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 천이 금속에 대한 상기 알코올 아민의 몰비가 1.5 내지 16인 조성물.

54. 제45항 내지 52항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 천이 금속에 대한 상기 유기산 라디칼의 비가 1.9 내지 3.2인 조성물.

55. 제45항 내지 52항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알코올 아민의 함량이 0.1 내지 10 중량%인 조성물.

56. 제45항 내지 52항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기산 라디칼의 함량이 0.1 내지 25 중량%인 조성물.

57. 제45항 내지 52항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 천이 금속의 함량이 0.01 내지 10 중량%인 조성물.

58. 제45항 내지 52항 중 어느 한 항에 있어서, 수용성 폴리머를 더 함유하는 조성물

59. 제58항에 있어서, 상기 수용성 폴리머의 중량 평균 분자량이 20,000 내지 100,000인 조성물

60. 제58항에 있어서, 상기 수용성 폴리머의 평균 중합도가 450 내지 1,200인 조성물.

61. 제58항에 있어서, 상기 수용성 폴리머의 함량이 0.01 내지 3 중량%인 조성물.

62. 제58항에 있어서, 상기 천이 금속에 대한 상기 알코올 아민의 몰비가 1.5 내지 16인 조성물.

63. 제58항에 있어서, 상기 천이 금속에 대한 상기 유기산 라디칼의 몰비가 1.9 내지 3.2인 조성물.

64. 제58항에 있어서, 상기 알코올-아민의 함량이 0.1 내지 10 중량%인 조성물.

65. 제58항에 있어서, 상기 유기산 라디칼의 함량이 0.1 내지 25 중량%인 조성물.

66. 제58항에 있어서, 상기 천이 금속의 함량이 0.01 내지 10 중량%인 조성물.

67. 제58항에 있어서, 상기 수용성 폴리머가 폴리비닐알코올 또는 메틸셀룰로오스인 조성물.

68. 제58항에 있어서, 상기 수용성 폴리머가 부분적으로 에스테르화된 폴리비닐알코올인 조성물.

69. 제68항에 있어서, 상기 부분적으로 에스테르화된 폴리비닐알코올의 에스테르화율이 5 내지 25%인 조성물.

70. 제68항에 있어서, 상기 부분적으로 에스테르화된 폴리비닐알코올이 폴리비닐아세테이트 카르복실레이트

인 조성물.

71. 제70항에 있어서, 상기 카르복실레이트의 카르복실산이 2 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 조성물.
72. 제45항 내지 52항 중 어느 한 항에 있어서, 수용성 다가 알코올을 더 함유하는 조성물.
73. 제72항에 있어서, 상기 수용성 다가 알코올의 함량이 0.2 내지 3 중량%인 조성물.
74. 제72항에 있어서, 상기 천이 금속에 대한 상기 알코올 아민의 몰비가 1.5 내지 16인 조성물.
75. 제72항에 있어서, 상기 천이 금속에 대한 상기 유기산 라디칼의 몰비가 1.9 내지 3.2인 조성물.
76. 제72항에 있어서, 상기 알코올 아민의 함량이 0.1 내지 10 중량%인 조성물.
77. 제72항에 있어서, 상기 유기산 라디칼의 함량이 0.1 내지 2.5 중량%인 조성물.
78. 제72항에 있어서, 상기 천이 금속의 함량이 0.01 내지 10 중량%인 조성물.
79. 제72항에 있어서, 상기 수용성 다가 알코올이 2 내지 4개의 탄소 원자를 가지며, 실온에서 액상인 조성물.
80. 제72항에 있어서, 상기 수용성 다가 알코올이 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 또는 글리세롤인 조성물.
81. 제72항에 있어서, 수용성 폴리머를 더 함유하는 조성물.
82. 제45항 내지 52항 중 어느 한 항에 있어서, 일가 알코올을 더 함유하는 조성물.
83. 제45항에 있어서, 상기 일가 알코올의 함량이 5 내지 35 중량%인 조성물.
84. 제82항에 있어서, 상기 천이 금속에 대한 상기 알코올 아민의 몰비가 1.5 내지 16인 조성물.
85. 제82항에 있어서, 상기 천이 금속에 대한 상기 유기산 라디칼의 몰비가 1.9 내지 3.2인 조성물.
86. 제82항에 있어서, 상기 알코올 아민의 함량이 0.1 내지 10 중량%인 조성물.
87. 제82항에 있어서, 상기 유기산 라디칼의 함량이 0.1 내지 2.5 중량%인 조성물.
88. 제82항에 있어서, 상기 천이 금속의 함량이 0.01 내지 10 중량%인 조성물.
89. 제82항에 있어서, 상기 일가 알코올이 1 내지 4개의 탄소 원자를 가지며, 실온에서 액상인 조성물.
90. 제82항에 있어서, 상기 일가 알코올이 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 또는 2-부탄올인 조성물.
91. 제82항에 있어서, 수용성 폴리머를 더 함유하는 조성물.
92. 제1항에 있어서, 상기 유기산 라디칼이 탄소 원자수 1 내지 5의 알킬카르복실산 라디칼인 조성물.
93. 제92항에 있어서, 상기 알킬카르복실산 라디칼이 아세트산 라디칼인 조성물.
94. 제1항에 있어서, 상기 천이 금속이 VII족 금속인 조성물.
95. 제1항에 있어서, 상기 천이 금속이 백금족 금속인 조성물.
96. 제95항에 있어서, 상기 백금족 금속이 Pd 또는 Pt인 조성물.
97. 제1항에 있어서, 상기 천이 금속이 철족 금속인 조성물.
98. 제97항에 있어서, 상기 철족 금속이 Ni 또는 Co인 조성물.
99. 제1항에 있어서, 상기 천이 금속이 팔라듐, 백금, 투테늄, 금, 은, 구리, 크롬, 탄탈, 니켈, 철, 코발트, 텉스텐, 납, 아연 및 주석으로부터 선택된 1종 이상의 금속인 조성물.
100. 제1항에 있어서, 유기산 기, 금속 및 아미노 알코올을 함유하는 유기 금속 화합물을 물에 용해시키는 단계로 이루어진 방법에 의해 제조된 조성물.
101. 제1항에 있어서, 금속을 함유하는 화합물, 유기산 기을 함유하는 화합물 및 아미노 알코올을 함유하는 화합물을 물에 첨가하는 단계로 이루어진 방법에 의해 제조된 조성물.
102. 전자 방출부를 갖는 도전성 막을 1쌍의 전극 사이에 포함하는 전자 방출 소자의 제조 방법에 있어서, 상기 전자 방출부가 형성될 전도성 막을 형성하는 방법이 전도성 막 재료를 함유하는 금속 함유조성물을 가하

고, 그 조성을 가열하는 단계로 이루어지며, 상기 조성을 제1항에 따른 금속 함유 조성을 이루는 방법.

103. 제102항에 있어서, 금속 함유 조성을 가하는 단계가 상기 금속 함유 조성을의 액적을 가하는 것으로 이루어지는 방법.

104. 제103항에 있어서, 액적을 가하는 단계가 기판의 소정 지점 상에 다수의 액적을 가하는 것으로 이루어지는 방법.

105. 제103항 또는 104항에 있어서, 액적을 가하는 단계가 잉크젯 방식으로 이루어지는 방법.

106. 제105항에 있어서, 잉크젯 방식이 버블젯 방식인 방법.

107. 각각이 전자 방출부를 갖는 도전성 막을 1쌍의 전극 사이에 포함하는 복수개의 전자 방출 소자로 이루어진 전자원의 제조 방법에 있어서, 상기 전자 방출 소자가 제102항에 따른 방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 방법.

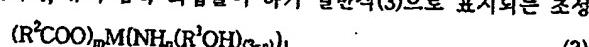
108. 각각이 전자 방출부를 갖는 도전성 막을 1쌍의 전극 사이에 포함하는 복수개의 전자 방출 소자를 포함한 전자원, 및 전자원으로부터 방출된 전자 빔으로 조사될 때 화상을 형성하는 화상 형성 부재로 이루어진 화상 형성 장치의 제조 방법에 있어서, 상기 전자 방출 소자가 제102항에 따른 방법에 의해 제조된 것임을 특징으로 하는 방법.

109. 제11항에 있어서, 일가 알코올 및 수용성 다가 알코올을 더 함유하는 조성물.

110. 제25항에 있어서, 일가 알코올을 더 함유하는 조성물.

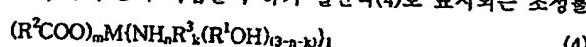
111. 제1항에 있어서, 조성을 유기산, 금속 및 아미노 알코올을 함유하는 유기 금속 화합물의 용액인 조성물.

112. 제111항에 있어서, 유기 금속 화합물이 하기 일반식(3)으로 표시되는 조성물.



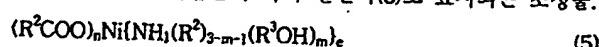
상기 식에서, R^1 은 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬렌 또는 폴리메틸렌 라디칼이고, R^2 는 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬 라디칼이고, 1 및 m 은 1 내지 4의 정수이고, n 은 0 내지 2의 정수이고, M은 금속 원소이다.

113. 제111항에 있어서, 유기 금속 화합물이 하기 일반식(4)로 표시되는 조성물.



상기 식에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬 라디칼이고, 1은 2 내지 4의 정수이고, m 은 1 내지 4의 정수이고, k 는 1 또는 2의 정수이고, n 은 0 또는 1의 정수이고, M은 금속 원소이다.

114. 제111항에 있어서, 유기 금속 화합물이 하기 일반식(5)로 표시되는 조성물.



상기 식에서, R^1 은 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬 라디칼이고, R^2 는 탄소 원자수 1 내지 4의 알킬 라디칼이고, R^3 은 탄소 원자수 2 내지 4의 알킬렌 라디칼이고, n 은 1 내지 4의 정수이고, m 은 1 내지 3의 정수이고, 1은 0 내지 2의 정수이고, e 는 2 내지 4의 정수이다.

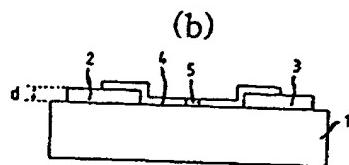
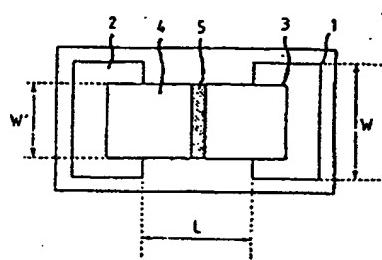
※참고사항: 최초출원 내용에 의하여 공개하는 것임.

도면의 간단한 설명

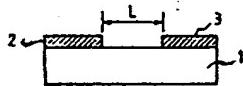
제1A도 및 제1B도는 각각 본 발명에 따른 표면 전도형 전자 방출 소자의 기본적인 배치를 예시한 개략적 평면도 및 개략적 단면도, 제2A도 내지 제2E도는 상이한 제조 단계에서의 본 발명에 따른 표면 전도형 전자 방출 소자의 개략도, 제3A도 및 제3B도는 본 발명의 목적을 위한 에너지 형성 방법에 적합하게 사용될 수 있는 전압 과정을 나타낸 그래프, 제4도는 본 발명에 따른 전자 방출 소자의 전자 방출 성능을 측정하기 위한 측

정 시스템의 개략적 블럭도, 제5도는 본 발명의 표면 전도형 전자 방출 소자의 소자 전압 V_f 와 방출 전류 I_e , 및 소자 전압 V_f 와 소자 전류 I_e 사이의 상관 관계를 나타낸 그래프.

제1도 (a)



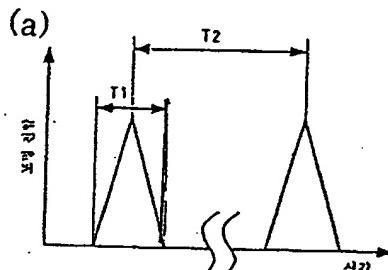
제2도 (a)



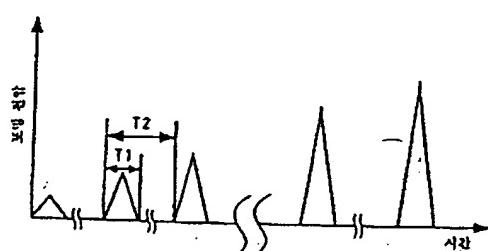
(b)



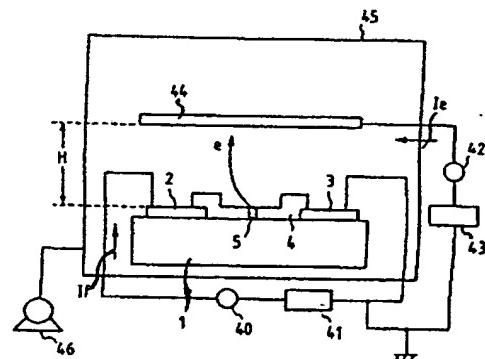
제3도



(b)



제4도



제5도

